

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-197023

⑪ Int. Cl.³

B 01 D 53/34

C 01 G 23/02

25/04

識別記号

1 3 4

庁内整理番号

8014-4D

6977-4G

7202-4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)12月3日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 塩化炉廃ガスの処理方法

茅ヶ崎市茅ヶ崎857番地4号

① 特 願 昭56-80066

② 発 明 者 佐藤秀宏

② 出 願 昭56(1981)5月28日

茅ヶ崎市香川1030番地

③ 発 明 者 松本吉正

③ 発 明 者 小山健児

茅ヶ崎市茅ヶ崎511番地グリーン
ンハイツ3号棟405号

神奈川県三浦郡葉山町1066番地

④ 発 明 者 水野忠哉

④ 出 願 人 東邦チタニウム株式会社

東京都港区虎ノ門一丁目26番5
号

明 細 書

1. 発明の名称

塩化伊属ガスの処理方法

2. 特許請求の範囲

四塩化チタンまたは四塩化ジルコニウムの製造において、塩化伊から排出される属ガス中から、塩化物を主体とする有害物質を除去する目的で、該属ガスを十分に水洗した後、露点がりて以下になるまで水分を除去した上で活性炭で吸着処理を行なうことを特徴とする塩化伊属ガスの処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は四塩化チタンまたは四塩化ジルコニウム製造における塩化伊からの属ガス中から、塩化物を主体とする有害物質を除去する方法に係り、更に詳しくは該塩化伊から排出される O_2 を主体とする属ガスを先ず十分に水洗することにより可能な限り含まれる各種の塩化物を除去した後、露点がりて以下になるまで水分を

除去した上で、更に活性炭による吸着処理を行なうことを特徴とする塩化伊属ガスの処理方法に関するものである。

四塩化チタンまたは四塩化ジルコニウム製造の塩化伊から排出される属ガスは、主体の O_2 、その他 O_2 と少量ではあるが多種多様の塩化物を含んでいる。四塩化チタンの製造についてのみ例示しても塩化伊属ガス中には原料鉱石中の各種の金属成分の塩化物および H_2 、 O_2 等の塩化物が含まれている。これを具体的に列挙すると TiO_2 、 SiO_2 、 VOO_2 、 POO_2 、 SnO_2 等の金属塩化物、 H_2O 、 OH_2O 等の H_2 や O_2 を含む水酸化塩化物、 CO_2 、 COO_2 、 SO_2 、 SOO_2 等の O や S の塩化物等々であり、また伊内の反応状況の悪い場合には未反応の $\text{Ti}-\text{O}_2$ が混じることもあり得る。

これ等の塩化物の殆んどは水と接触すると加水分解反応を起して H_2O と水酸化物および酸塩化物になる。従つて前記塩化伊属ガスを水およびアルカリ水溶液で洗浄することによつて含

れる塩化物の大部分を除去することが可能であり、この方法は従来から広く実施されている。しかし、この方法では廃ガス中に残留する塩化物の濃度を現行の法規制値である HCl 換算値で 5 ppm 以下（神奈川県条例の場合）にまで下げることが容易ではない。また廃ガスの主体が CO であるため、アルカリ水溶液で洗浄すると水に対する溶解度の小さい炭酸塩が生じ、洗浄設備の閉塞を起したり、これを分離して廃棄する等の処理が必要になつたりする不都合もある。

一方、四塩化チタンの製造において、廃ガス中に比較的多く含まれる四塩化チタンを先ず活性炭に吸着させて回収した後の廃ガスを通常の水洗およびアルカリ洗浄する公知例もある。しかしこの例の場合は四塩化チタンの回収が目的で四塩化チタンの量が比較的多いため、活性炭の吸着能力がすぐに低下し頻りに面倒な再生処理をする必要がある上に、廃ガス中の残留塩化物濃度も通常の水洗、アルカリ洗浄処理と同程度にしか下げることができない。

以下本発明の実施の態様を具体的に説明する。

四塩化チタン或いは四塩化ジルコニウム製造の塩化炉の廃ガスは通常 HCl 換算で $1 \sim 5 \%$ の塩化物を含んでいるが、これを先ず数段に構成した水洗塔により十分に水洗する。洗浄水は循環使用して固形物が析出しない程度の酸性を保つようにすることが望ましい。最終段水洗塔出口にはミスト分離器を設けてミストの捕集を行なう。次にこの廃ガス中の水分を露点 5°C 以下にまで除去するのであるが、コールドトラップの使用が好適である。このようにして水洗塔入口では HCl 換算 $1 \sim 5 \%$ もあつた廃ガス中の塩化物濃度は活性炭塔入口では $50 \sim 100 \text{ ppm}$ 程度に低下する。これ等すべての設備は耐酸性材料を用いる必要がある。尚、この工程で排出される酸性水は廃水処理設備にそのまま送つてアルカリで中和処理する。

廃ガスは次に活性炭塔で吸着処理を行なう。活性炭塔は2基設けて一方の活性炭塔の吸着能力が落ちた場合他方に切り替え、その間に前者

以上のような公知技術に対し、本発明は水洗処理と活性炭による吸着処理を効果的に組合せて前記廃ガス中の残留塩化物濃度を、大巾に低下させることを可能にしたものである。

即ち、本発明方法の特徴は水洗処理によつて前記廃ガス中の塩化物を概力除去した後、残留する微量の塩化物を更に活性炭に吸着させるので活性炭の吸着能力を長期間低下させずに使える点にあると共に、廃ガス中の水分が活性炭の吸着能力に悪影響を及ぼす事を見出して、水洗した廃ガスから水分を十分除去した後活性炭に接触させることにより、廃ガス中の塩化物濃度を従来公知の方法では容易でなかつた HCl 換算 5 ppm 以下にまで下げることが可能にした点にある。

本発明において活性炭で吸着する前の廃ガス中の水分を露点 5°C 以下と限定した理由は、水分がこの値以上では活性炭吸着によつて廃ガス中の塩化物濃度を HCl 換算で 5 ppm 以下にすることは困難だからである。

の活性炭塔の活性炭再生処理を行なえるように構成する。活性炭充填層の高さは $400 \sim 600 \text{ cm}$ 程度、空気流速は 0.5 m/sec 以下が好適である。活性炭塔出口では廃ガス中の塩化物濃度は HCl 換算 $1 \sim 2 \text{ ppm}$ に下がる。塩化炉の反応状況が変動して $\text{F}_2 - \text{O}_2$ が混入することがあつても十分吸着除去することができる。

活性炭の吸着能力は飽和吸着量がある量に達すると急激に低下するので再生が必要になる。その周期は処理廃ガス量によるが通常 $2 \sim 3$ 週間である。

吸着能力が低下した活性炭はアルカリ水溶液を使用して簡単に再生することができる。即ち、活性炭は塔内に充填したままアルカリ水溶液を循環させ、中性ないしアルカリ性を呈した時点で空気を通して乾燥することにより再生を終了する。但し、再生時に若干ずつ減量していくので適宜に不足分を補充する。また再生を繰返すことによつて再生後の吸着能力の持続性が徐々に低下していくので定期的に取出して加熱再生

を行なう必要がある。

尚、00.中に含まれるH₂O₂そのものは水による洗浄でほぼ完全に除去し得るが、活性炭にはあまり吸着されないことは良く知られた事実である。従つて本発明方法においては水洗処理を十分に行なつてH₂O₂そのものは極力取除いた後に活性炭による吸着処理を行なうことが肝要である。

活性炭は通常酸性ガス吸着剤として市販されているものを用い、圧力損失の少ないものが好ましい。また、活性炭の吸着はその極微細な多孔質体が基をなしているのでアルカリ洗浄による再生のみでは完全とはいえないので、定期的に取り出して加熱による完全再生を必要とすることは前述の通りである。

以上詳述の通り本発明は従来斯かる塩化伊属ガスの処理において非常に難かしい問題であつた属ガス中の塩化物濃度をH₂O₂換算5 ppm以下に低下させることを解決した。更に本発明はその装置が極めて簡便にして操作上も安全であり、

-ルホ-スで接続して四塩化チタン製造の塩化伊属ガスを通した。

属ガスは本装置の後に送風器を接続して吸引し、0.3 m/secの流速で装置内に流した。この属ガス中の塩化物濃度はH₂O₂換算の平均値で3 % (30000 ppm)であつた。

属ガスは先ず3段の水洗塔で洗浄し、次いでガス冷却器で-2℃まで冷却した後ミスト分離器を通した。ミスト分離器出口の属ガス中の塩化物濃度はH₂O₂換算50 ppmであつた。次にこの属ガスを活性炭塔に通したところ活性炭塔出口では属ガス中の塩化物濃度はH₂O₂換算の平均値で1~2 ppmであり、フリオンは全く検出されなかつた。また、この実験において24時間の活性炭が処理した属ガスの量は約2000 m³であつた。

比較例

実施例と同様の四塩化チタン製造の塩化伊属ガスを10段に分けた水洗塔で十分に水洗した。次いで消石灰水溶液による洗浄、更に苛性ソー

ダによる洗浄を行なつた。苛性ソーダ洗浄後の属ガス中の塩化物濃度はH₂O₂換算10 ppmであつた。

次に本発明を実施例および比較例に基づき更に具体的に説明する。

実施例

内径180 mm、高さ1000 mmの軟質ビニール管の中央内部に30 mm×30 mmの磁器製ラジヒリングを約500 mmの厚さで充填した水洗塔3基を設置し、水洗塔内部にはガス流と逆方向に200 L/minの水を散布した。次に内管が100 mm、外管が150 mm、長さ800 mmのステンレスの二重管の内部にステンレスの切屑層をつめたガス冷却器を用意し、内外筒間に5℃のエチレングリコールを流した。更に水洗塔と同じ管にアクリル鋼を700 mmの厚さに充填したミスト分離器を設けた。また、活性炭塔は水洗塔と同じ仕様のもので内部充填物として活性炭を約300 mm (24 m)の厚さに充填した。以上の装置を水洗塔、ガス冷却器、ミスト分離器、活性炭塔の順で65 mmの軟質ビニ

特許出願人 東邦チタニウム株式会社